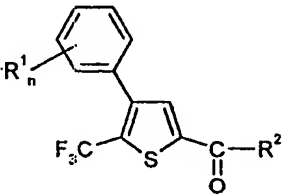
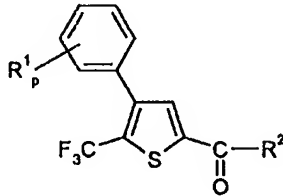




PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 333/38, 413/12, A01N 43/10, 43/80		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/23605
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	4. Juni 1998 (04.06.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06368</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 14. November 1997 (14.11.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 49 093.6 27. November 1996 (27.11.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Schachs-Strasse 23, D-40789 Monheim (DE). LUI, Norbert [DE/DE]; Roggendorfstrasse 55, D-51061 Köln (DE). DUTZMANN, Stefan [DE/DE]; Weißenstein 95, D-40764 Langenfeld (DE). HÄNSSLER, Gerd [DE/DE]; Am Arenzberg 85a, D-51381 Leverkusen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
(54) Title: MICROBICIDAL AGENTS BASED ON THIOPHENE-2-CARBOXYLIC ACID DERIVATIVES			
(54) Bezeichnung: MIKROBIZIDE MITTEL AUF BASIS VON THIOPHEN-2-CARBONSÄURE-DERIVATEN			
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(I-a)</p> </div> </div>			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to new microbicidal agents based on partially known thiophene-2-carboxylic acid derivatives of formula (I), in which R¹, R² and n have the meanings cited in the description, and to the use of said derivatives for the eradication of unwanted microorganisms. The invention further concerns new thiophene-2-carboxylic acid derivatives of formula (I-a), in which R¹, R² and p have the meanings cited in the description, as well as to the method for producing the derivatives of formula (I-a).</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Neue mikrobizide Mittel auf Basis von teilweise bekannten Thiophen-2-carbonsäure-Derivaten der Formel (I), in welcher R¹, R² und n die in der Beschreibung angegebenen Bedeutung haben, und die Verwendung dieser Stoffe zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen. Neue Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel (I-a), in welche R¹, R² und p die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, und Verfahren zur Herstellung der Stoffe der Formel (I-a).</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

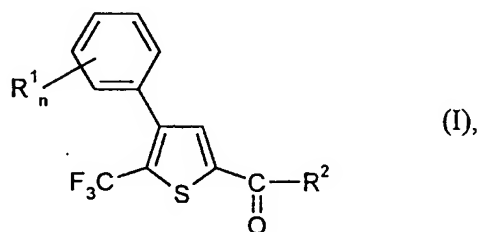
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BG	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BJ	Benin	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BR	Brasilien	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BY	Belarus	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
CA	Kanada	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Mikrobizide Mittel auf Basis von Thiophen-2-carbonsäure-Derivaten

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue mikrobizide Mittel auf Basis von teilweise bekannten Thiophen-2-carbonsäure-Derivaten und die Verwendung dieser Stoffe zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen. Außerdem betrifft die Erfindung auch neue Thiophen-2-carbonsäure-Derivate und ein Verfahren zu deren Herstellung.
- 10 Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Halogen-thiophencarbonsäure-Derivate zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten eingesetzt werden können (vgl. EP-A 0 450 355 und WO 95-27 397). Die Wirksamkeit dieser vorbeschriebenen Verbindungen ist aber bei niedrigen Aufwandmengen nicht immer befriedigend.

- Weiterhin sind schon mehrere 5-Trifluormethyl-4-phenyl-thiophen-2-carbonsäure-
 15 ester bekannt (vgl. Structure List der Maybridge Chemical Company 1996). Eine mikrobizide Wirksamkeit dieser Stoffe wurde bisher aber noch nicht erwähnt.

Es wurde nun gefunden, daß die teilweise bekannten Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel



- 20 in welcher

R^1 für Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Phenyl oder Phenoxy steht,

n für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht und

R^2 für einen Rest der Formel

- 2 -



worin

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5 R^3 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Pyran-4-yl, Thiopyran-4-yl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl steht, und

10 R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxycarbonylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl stehen oder

15 R^4 und R^5 gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder gemeinsam für einen Rest der Formel $-(CH_2)_2-Y-(CH_2)_2-$ stehen, worin

Y für Sauerstoff, Schwefel oder $N-R^6$ steht, wobei

20 R^6 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Benzyl steht,

sehr gut zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen geeignet sind.

Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäß verwendbaren Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel (I) eine wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Thiophen-carbonsäure-Derivate gleicher Indikation.

25

- 3 -

Die erfindungsgemäß verwendbaren Thiophen-2-carbonsäure-Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind diejenigen Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel (I), in denen

5 R^1 für Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Phenyl oder Phenoxy steht,

n für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und

R^2 für einen Rest der Formel



15 worin

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

20 R^3 für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkoxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Pyran-4-yl, Thiopyran-4-yl oder für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

oder

5 R^3 für Cycloalkylalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei der Cycloalkylteil einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

oder

10 R^3 für Phenyl steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder durch Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen,

oder

15 R^3 für Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder durch Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen,

und

25 R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkyloxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,

30

- 5 -

oder für Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, wobei jeder der Cycloalkylreste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

5 oder

für Cycloalkenyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, wobei jeder der Cycloalkenylreste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

10 oder

für Cycloalkylalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen, wobei jeder der Cycloalkylreste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

15

oder

für Phenyl stehen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder durch Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen,

20

oder

für Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogen-

25

- 6 -

alkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder durch Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen,

oder

5 für Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, stehen, wobei jeder Heterocyclus einfach oder zweifach substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder durch Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen,

10

oder

15 R^4 und R^5 gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen oder gemeinsam für einen Rest der Formel $-(CH_2)_2-Y-(CH_2)_2-$ stehen, worin

Y für Sauerstoff, Schwefel oder $N-R^6$ steht, wobei

R^6 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzyl steht.

20 Besonders bevorzugt sind diejenigen Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel (I), in denen

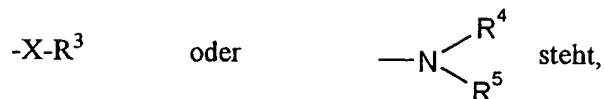
25 R^1 für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, und/oder Chloratomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen; Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen, Phenyl oder Phenoxy steht, und

n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

- 7 -

wobei R^1 für gleiche oder verschiedene Reste stehen kann, wenn n für 2 oder 3 steht, und

R^2 für einen Rest der Formel



5 worin

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 R^3 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkoxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 2 oder 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Pyran-4-yl, Thiopyran-4-yl oder für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl,

15 oder

20 R^3 für Cycloalkylalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei der Cycloalkylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl,

oder

25 R^3 für Phenyl steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-

- 8 -

und/oder Chloratomen und/oder durch Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen,

oder

5 R^3 für Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen und/oder durch Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen,

10

und

R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Alkoxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy-carbonylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen stehen, wobei jeder der Cycloalkylreste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl,

15

20

oder

25 für Cycloalkenyl mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen stehen, wobei jeder der Cycloalkenylreste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl,

oder

- 9 -

5 für Cycloalkylalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen, wobei jeder der Cycloalkylreste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl,

oder

10 für Phenyl stehen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen und/oder durch Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen,

oder

15 für Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen und/oder durch Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen,

oder

25 für Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, stehen, wobei jeder Heterocyclus einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen und/oder durch Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen,

30 oder

- 10 -

R^4 und R^5 gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen oder gemeinsam für einen Rest der Formel $-(CH_2)_2-Y-(CH_2)_2-$ stehen, worin

Y für Sauerstoff, Schwefel oder $N-R^6$ steht, wobei

5 R^6 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Benzyl steht.

Ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel (I), in denen

10 R^1 für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl; n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Trifluormethylthio, Phenyl oder Phenoxy steht,

n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei R^1 für gleiche oder verschiedene Reste stehen kann, wenn n für 2 oder 3 steht, und

R^2 für einen Rest der Formel

15 $-X-R^3$ oder $\begin{array}{c} R^4 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R^5 \end{array}$ steht,

worin

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

20 R^3 für Wassertoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Alkyl, 2-Chlorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Pyran-4-yl, Thio-pyran-4-yl oder für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl,

oder

- 11 -

5 R^3 für Cycloalkylalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei der Cycloalkylteil einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl,

oder

10 R^3 für Phenyl steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, und/oder Trifluormethoxy,

oder

15 R^3 für Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl und/oder Trifluormethoxy,

und

20 R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, 2-Chlor-ethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Allyl, Propargyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylethyl, Ethoxycarbonylethyl, oder für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen, wobei diese Cycloalkylreste einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können
25 durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl,

oder

für Cycloalkenyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen stehen,

oder

5 für Cycloalkylalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen, wobei jeder der Cycloalkylreste einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl,

oder

10 für Phenyl stehen, das einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl und/oder Trifluormethoxy,

oder

15 für Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen, wobei der Phenylteil einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl und/oder Trifluormethoxy,

oder

20 für Furyl, Tetrahydrofuryl, Tetrahydropyranyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrrolidinyll, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, 1,2,4-Triazolyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiamorpholinyl oder Piperazinyl steht, wobei die Heterocyclen einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, 25 Methoxy, Ethoxy und/oder Trifluormethyl, oder

R^4 und R^5 gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen stehen oder gemeinsam für einen Rest der Formel $-(CH_2)_2-Y-(CH_2)_2-$ stehen, worin

Y für Sauerstoff, Schwefel oder $N-R^6$ steht, wobei

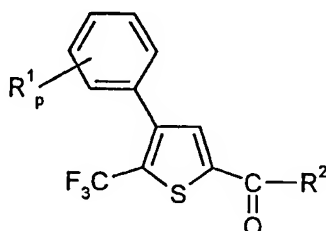
- 13 -

R^6 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Benzyl steht.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Thiophen-2-carbonsäure-Derivate sind teilweise bekannt (vgl. Structure List der Maybridge Chemical Company 1996).

Neu sind die Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel

5



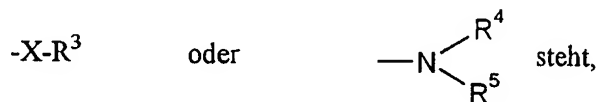
(I-a),

in welcher

R^1 für Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Phenyl oder Phenoxy steht,

p für ganze Zahlen von 1 bis 5 steht und

10 R^2 für einen Rest der Formel



worin

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15 R^3 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Pyran-4-yl, Thiopyran-4-yl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl steht, und

- 14 -

5 R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxycarbonylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl stehen oder

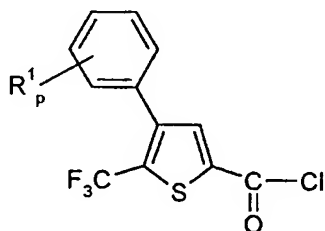
R^4 und R^5 gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder gemeinsam für einen Rest der Formel $-(CH_2)_2-Y-(CH_2)_2-$ stehen, worin

10 Y für Sauerstoff, Schwefel oder $N-R^6$ steht, wobei

R^6 für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Benzyl steht.

Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel (I-a) lassen sich herstellen, indem man

15 a) Thiophen-2-carbonsäurechlorid-Derivate der Formel



(II),

in welcher

R^1 und p die oben angegebenen Bedeutungen haben,

entweder

20 $\alpha)$ mit Verbindungen der Formel



- 15 -

in welcher

R^3 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

5 oder

β) mit Aminen der Formel



in welcher

R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

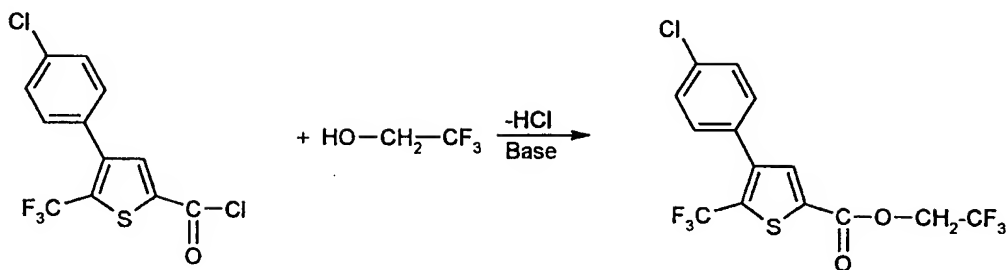
10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

In analoger Weise lassen sich die bekannten Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel (I) herstellen.

15 In den Verbindungen der Formel (I-a) stehen R^1 und R^2 bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden.

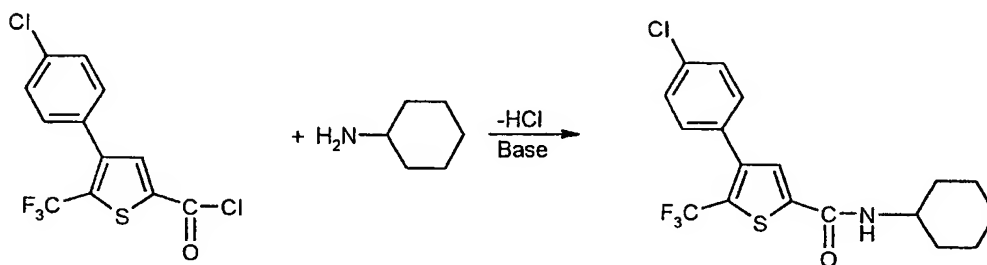
20 Verwendet man 5-Trifluormethyl-4-(4-chlor-phenyl)-thiophen-2-carbonsäurechlorid und Trifluorethanol als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

- 16 -



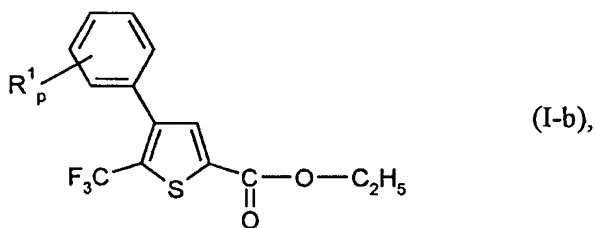
5

Verwendet man 5-Trifluormethyl-4-(4-chlor-phenyl)-thiophen-2-carbonsäurechlorid und Cyclohexylamin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante β) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



10

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Thiophen-2-carbonsäurechlorid-Derivate der Formel (II) sind bisher noch nicht bekannt. Sie lassen sich herstellen, indem man Thiophen-2-carbonsäure-ethylester der Formel

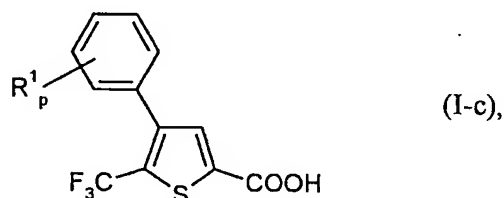


in welcher

R^1 und p die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 17 -

mit wäßrigen Alkalimetallhydroxid-Lösungen, wie z.B. Natronlauge, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Ethanol, bei Temperaturen zwischen 10°C und 80°C umgesetzt, dann ansäuert und die entstehenden Säuren der Formel



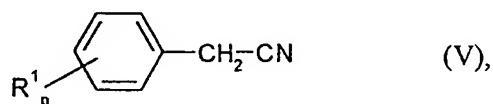
5 in welcher

R^1 und p die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Chlorierungsmitteln, wie z.B. Thionylchlorid oder Oxalylchlorid, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methylenchlorid, bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C umgesetzt.

10 Die bei dem obigen Verfahren als Ausgangsstoffe benötigten Thiophen-2-carbonsäure-ethylester der Formel (I-b) lassen sich herstellen, indem man

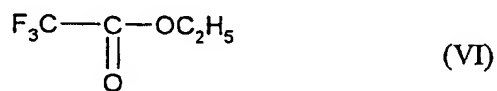
in einer ersten Stufe Benzylcyanide der Formel



in welcher

15 R^1 und p die oben angegebenen Bedeutungen haben,

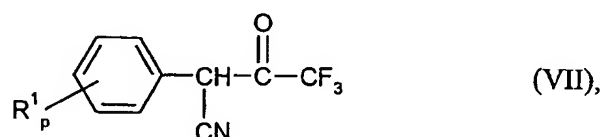
mit Trifluoressigsäure-ethylester der Formel



- 18 -

in Gegenwart einer starken Base, wie z.B. Natriumethylat, und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Ethanol, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umsetzt,

5 dann in einer zweiten Stufe die entstandenen α -Trifluoräcetyl-phenyl-acetonitril-Derivate der Formel

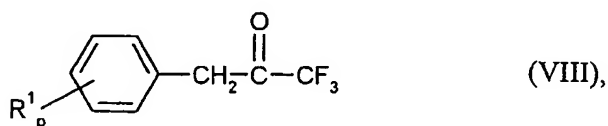


in welcher

R^1 und p die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 mit Schwefelsäure in Gegenwart von Wasser bei Temperaturen zwischen 120°C und 180°C umsetzt,

in einer dritten Stufe die dabei erhaltenen Phenyl-propanon-Derivate der Formel

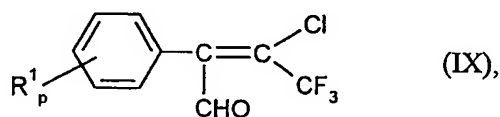


in welcher

R^1 und p die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen -10°C und 100°C umsetzt und

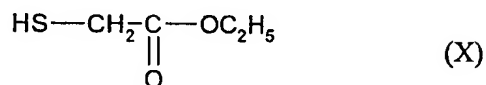
in einer vierten Stufe die entstandenen 2-Phenyl-but-2-enal-Derivate der Formel



in welcher

R^1 und p die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Mercaptoessigsäure-ethylester der Formel



- 5 in Gegenwart einer starken Base, wie z.B. Natriumhydrid, und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Tetrahydrofuran, bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C umsetzt.

- 10 Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Reaktionskomponenten benötigten Verbindungen der Formeln (III) und (IV) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

- Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie
 15 beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, ferner Ammoniumhydroxid, Ammoniumacetat oder Ammoniumcarbonat sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecan (DBU).
 20

- Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) alle üblichen inerten organischen Solventien in Betracht.
 25 Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethyl-

- 20 -

ether; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren (a, Variante α) wird außerdem gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt. Als solche kommen insbesondere Kupfer-(I)-Salze, wie beispielsweise Kupfer(I)-chlorid infrage. Hierbei kann der Zusatz von katalytischen Mengen eines geeigneten Phasentransferkatalysators, wie beispielsweise 15-Krone-5, 18-Krone-6 oder Tris-[2-(2-methoxyethoxy)-ethyl]-amin von Vorteil sein.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +180°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +150°C.

- 15 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) arbeitet man im allgemeinen unter Atmosphärendruck.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) setzt man auf 1 mol an Thiophen-2-carbonsäurechlorid-Derivat der Formel (II) im allgemeinen 1,0 bis 3,0 mol oder auch einen größeren Überschuß an Verbindung der Formel (III) sowie 1,0 bis 3,0 mol an Base ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante β) alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, ferner Ammoniumhydroxid, Ammoniumacetat oder Ammoniumcarbonat sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylamino-

pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante β) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a, Variante β) kann gegebenenfalls auch in einem Zweiphasensystem, wie beispielsweise Wasser/Toluol oder Wasser/Dichlormethan, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Phasentransferkatalysators, durchgeführt werden. Als Beispiele für solche Katalysatoren seien genannt: Tetrabutylammoniumiodid, Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Tributyl-methylphosphoniumbromid, Trimethyl- C_{13}/C_{15} -alkylammoniumchlorid, Trimethyl- C_{13}/C_{15} -alkylammoniumbromid, Dibenzyl-dimethyl-ammoniummethylsulfat, Dimethyl- C_{12}/C_{14} -alkyl-benzylammoniumchlorid, Dimethyl- C_{12}/C_{14} -alkyl-benzyl-ammoniumbromid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Triethylbenzylammoniumchlorid, Methyltrioctylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumchlorid, 15-Krone-5, 18-Krone-6 oder Tris-[2-(2-methoxyethoxy)-ethyl]-amin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante β) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C , vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C .

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante β) setzt man auf 1 mol an Thiophen-2-carbonsäurechlorid-Derivat der Formel (II) im allgemeinen 1 bis 5 mol an Amin der Formel (IV) und gegebenenfalls 1 bis 5 mol an Säurebindemittel ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakteria, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

- 5 Fungizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

- 10 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

- Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;
Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
15 Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;
Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;
Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;
20 Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;
Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;
Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;
Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;
25 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;
Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;
Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
30 Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;
Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;
Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;

- Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;
Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;
Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
5 Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;
Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;
Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;
Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;
Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;
10 Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;
Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen *Phytophthora*-Arten, einsetzen. Mit gutem Erfolg werden auch Getreidekrankheiten, wie beispielsweise *Erysiphe*-Arten, oder Reiskrankheiten, wie beispielsweise *Pyricularia*-Arten, bekämpft. Ferner lassen sich die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen auch zur Steigerung des Ernteertrags von Kulturpflanzen einsetzen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise

Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,
Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,
Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,
Coniophora, wie *Coniophora puetana*,
Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,
Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,
Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,
Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,
Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,
Escherichia, wie *Escherichia coli*,
Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,
Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder

Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene, oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylaryl-polyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyankblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Aka-
5 riziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

10 **Fungizide:**

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,
Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos,
Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat,
15 Buthiobat,
Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat(Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinal, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,
20 Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,
25 Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol,
30 Furconazol-cis, Furmecyclox,
Guazatin,
Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

- Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilate, Iminoctadine-triacetate, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfosufen(IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,
- 5 Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Boerdeaux-Mischung,
- Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,
- 10 Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthin, Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazole, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos,
- 15 Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur, Quinconazol, Quintozcen(PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Technazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Tthiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutanil, Triazoxid,
- 20 Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol, Zarilamid, Zineb, Ziram sowie
- 25 Dagger G, OK-8705, OK-8801, α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- 30 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
- (E)- α (Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
- 35 {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester
- 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

- 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
1-[(Diiodomethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
5 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-
carboxanilid,
10 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
15 2-[(1-Methylethyl)sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
2-[[6-Deoxy-.4-.O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-
4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
2-Aminobutan,
2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
20 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyantomethyl)-acetamid,
2-Phenylphenol(OPP),
3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
3,5-Dichlor-N-[cyan-[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
25 3-(1,1-Dimethylpropyl)-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-onm,
8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
30 8-Hydroxychinolinsulfat,
9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-
35 hydrochlorid,
Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
Kaliumhydrogencarbonat,

- Methantetrathiol -Natriumsalz,
 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
 5 N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 10 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropanocarboxamid,
 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
 N-[3-Chlor-4,5-bis(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 15 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Mono-Natriumsalz,
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,
 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,
- 20 **Bakterizide:**
 Bromopol, Dichlorophen, Nitrpyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat,
 Kasugamycin, Oethilnon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol,
 Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.
- Insektizide / Akarizide / Nematizide:**
- 25 Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz,
 Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
 Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoro-
 methyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyflu-
 thrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Buto-
 30 carboxin, Butylpyridaben,
 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloetho-
 carb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron,
 Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimid-
 amide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin,

- 30 -

Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,
Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron,
Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion,
5 Diflubenzuron, Dimethoat,
Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,
Edifenphos, Enamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethopro-
phos, Etrimphos,
Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb,
10 Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate,
Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flucyclohexuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufen-
prox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathion, Furathiocarb,
HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,
Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isafenphos, Isoprocarb, Isoxathion,
15 Ivermectin,
Lamda-cyhalothrin, Lufenuron,
Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacryfos, Me-
thamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin,
Monocrotophos, Moxidectin,
20 Naled, NC 184, Nitenpyram
Omethoat, Oxamyl, Oxydemeton M, Oxydeprofos,
Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet,
Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos,
Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Py-
25 rachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen,
Pyriproxifen,
Quinalphos,
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,
Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin,
30 Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb,
Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen,
Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
Vamidothion, XMC, Xylcarb, Zetamethrin.
Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit
35 Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch
5 Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verschäumen, Bestreichen usw.. Es ist ferner möglich die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder der Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann wird auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in
10 den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden: Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Gew.-%.

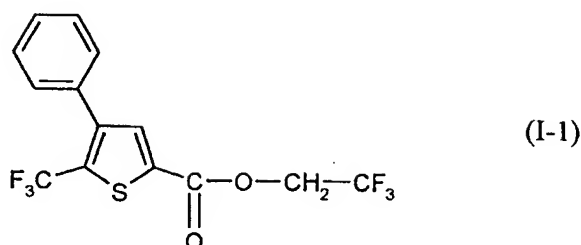
Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis
15 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-% am Wirkungsort erforderlich.

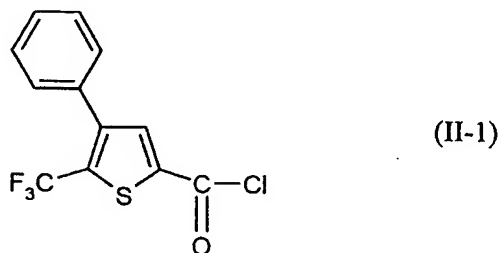
Die zum Schutz technischer Materialien verwendeten Mittel enthalten die Wirkstoffe im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 95%, bevorzugt von 10 bis 75%.

Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe
20 richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf das zu schützende Material.
25

Die Herstellung und die Verwendung von erfindungsgemäßen Wirkstoffen werden durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Herstellungsbeispiele**Beispiel 1**

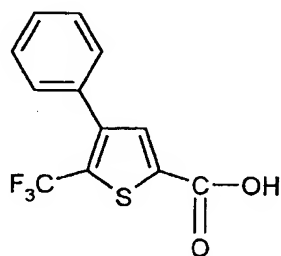
- Ein Gemisch aus 2,5 g (8,6 mmol) 5-Trifluormethyl-4-phenyl-thiophen-2-carbonsäurechlorid und 30 ml Methylenchlorid wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1,5 g (15 mmol) 2,2,2-Trifluorethanol und 1,0 g (10 mmol) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf Wasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wäßrige Phase wird mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird die organische Phase unter vermindertem Druck eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird über Kieselgel chromatographiert. Man erhält auf diese Weise 5-Trifluormethyl-4-phenyl-thiophen-2-carbonsäure-(2,2,2-trifluorethyl)-ester.
- ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/TMS): δ = 4,71 (q,2H); 7,43 (s,1H); 7,83 (s,1H) ppm

Herstellung von Ausgangssubstanzen

In ein Gemisch aus 44 g (0,16 mol) 5-Trifluormethyl-4-phenyl-thiophen-2-carbonsäure, 0,5 g Dimethylformamid und 250 ml Methylenchlorid werden bei Raum-

temperatur unter Rühren 22,8 g Oxalylchlorid eingetropt. Das Reaktionsgemisch wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerührt und dann unter vermindertem Druck eingengt. Man erhält auf diese Weise 47 g 5-Trifluormethyl-4-phenyl-thiophen-2-carbonsäurechlorid.

5

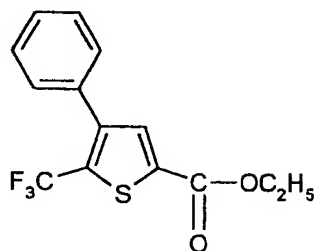


(I-2)

In eine Lösung von 58 g 5-Trifluormethyl-4-phenyl-thiophen-2-carbonsäure-ethyl-
 ester in 100 ml Ethanol werden bei Raumtemperatur unter Rühren 320 ml 1 N
 wäßrige Natronlauge eingetropt. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden bei
 Raumtemperatur gerührt und dann mit verdünnter Salzsäure auf pH 1 gebracht.
 10 Man engt unter vermindertem Druck ein, extrahiert den verbleibenden Rückstand
 mit Methylenchlorid, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt
 unter vermindertem Druck ein. Auf diese Weise erhält man 44 g an 5-Tri-
 fluormethyl-4-phenyl-thiophen-2-carbonsäure.

Fp: 115°C (Zers.)

15



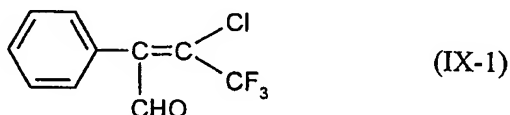
(I-3)

In ein Gemisch aus 400 ml Tetrahydrofuran und 9,6 g (0,24 mol) Natriumhydrid
 (60 %ig in Mineralöl) werden unter Stickstoffatmosphäre und unter Rühren bei
 Raumtemperatur zunächst 28,8 g (0,24 mol) Mercaptoessigsäureethylester und
 dann eine Lösung von 48 g (0,2 mol) 3-Chlor-4,4,4-trifluor-2-phenyl-but-2-enal in
 20 60 ml Tetrahydrofuran eingetropt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsge-

- 34 -

5 misch noch 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf Wasser gegossen. Man extrahiert mehrfach mit Methylenchlorid und trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat. Nach dem Einengen unter vermindertem Druck verbleiben 58 g an 5-Trifluormethyl-4-phenyl-thiophen-2-carbonsäure-ethyl-

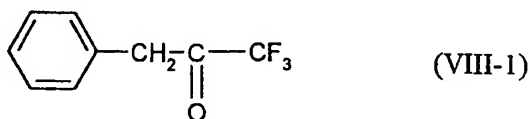
ester.



10 In 210 ml (2,25 mol) Phosphoroxychlorid werden bei 0°C unter Rühren innerhalb von 2 Stunden 375 ml Dimethylformamid eingetropft. Man rührt noch 30 Minuten nach und fügt dann unter Rühren bei Raumtemperatur 141 g (0,75 mol) 1,1,1-Trifluor-3-phenyl-propanon-2 tropfenweise hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 5

15 Stunden bei 65°C gerührt und anschließend auf Eiswasser gegossen. Man versetzt mit 500 ml gesättigter, wäßriger Natriumacetat-Lösung, rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur und extrahiert mehrfach mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung

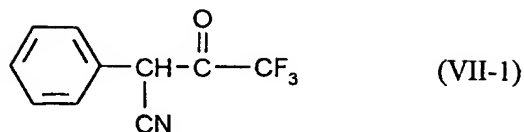
20 gewaschen und danach über Natriumsulfat getrocknet. Man engt unter vermindertem Druck ein und erwärmt den verbleibenden Rückstand unter einem Druck von 1 mbar auf 40°C. Auf diese Weise erhält man 161 g 3-Chlor-4,4,4-trifluor-2-phenyl-but-2-enal.



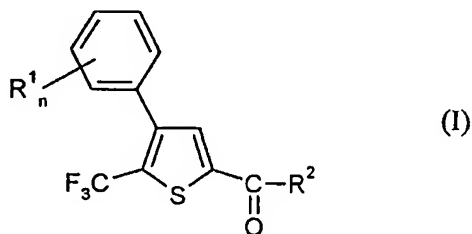
20 In ein Gemisch aus 235 ml Wasser und 390 g konzentrierter Schwefelsäure werden bei Raumtemperatur unter Rühren 140 g (0,74 mol) α-Trifluoracetylphenyl-acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 18 Stunden bei 140 bis 150°C gerührt. Anschließend werden bei einer Badtemperatur von 190°C 400 ml Wasser zugetropft. Gleichzeitig werden die bei dieser Temperatur flüchtigen Anteile ab-

25 destilliert. Man trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Auf diese Weise erhält man 90 g 1,1,1-Trifluor-3-phenyl-propanon-2.

- 35 -



- Ein Gemisch aus 213 g (1,5 mol) Trifluoressigsäure-ethylester und 175 g (1,5 mol) Benzylcyanid wird bei Raumtemperatur unter Rühren in 510 g (1,5 mol) einer 20 %igen Lösung von Natriumethylat in Ethanol eingetropft. Man erhitzt 16
- 5 Stunden unter Rückfluß, läßt abkühlen, gießt das Reaktionsgemisch auf Eiswasser und gibt 150 ml Salzsäure hinzu. Das entstehende Gemisch wird mehrfach mit Methyl-tert.-butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und dann unter vermindertem Druck eingengt. Man erhält auf diese Weise α -Trifluoracetyl-phenyl-acetonitril.
- 10 Nach den zuvor angegebenen Methoden werden auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel



erhalten.

Tabelle 1

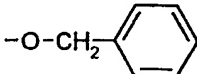
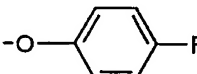
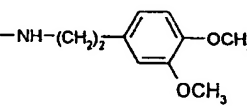
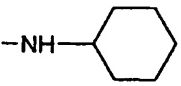
Bsp. Nr.	Verb. Nr.	R ¹ _n	R ²	Physikalische Daten
2	I-4	-		$\delta = 5,37$ (s,2H); 7,4 (m,10H); 7,77 (s,1H) ppm
3	I-5	-	$-O-(CH_2)_2-O-CH_3$	$\delta = 3,44$ (s,3H); 3,72 (m,2H); 4,49 (m,2H); 7,43 (s,5H); 7,78 (s,1H) ppm
4	I-6	-		$\delta = 7,12$ (m,2H); 7,2 (m,2H); 7,45 (s,5H); 7,92 (s,1H) ppm
5	I-7	-	$-N(CH_3)_2$	Fp = 63°C
6	I-8	-	$-NH_2$	Fp = 177°C
7	I-9	-	$-NH-CH_3$	Fp = 153°C
8	I-10	-	$-NH-(CH_2)_2-OCH_3$	Fp = 86°C
9	I-11	-		Fp = 115°C
10	I-12	-	$-NH-CH_2-C(=O)-OCH_3$	Fp = 112°C
11	I-13	-		Fp = 158°C
12	I-14	4-Cl	$-O-C_2H_5$	Öl

Tabelle 1 - Fortsetzung

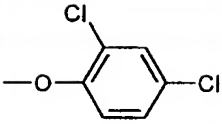
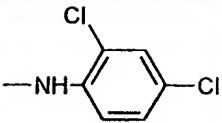
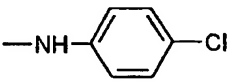
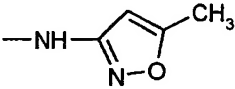
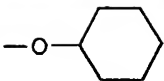
Bsp. Nr.	Verb. Nr.	R ¹ _n	R ²	Physikalische Daten
13	I-15	4-Cl	-OH	
14	I-16	-	-OCH ₃	Öl
15	I-17	-		Öl
16	I-18	-	-NH-C(CH ₃) ₃	
17	I-19	-		Öl
18	I-20	-		
19	I-21	-		
20	I-22	-	-O-CH(CH ₃) ₂	Öl
21	I-23	-	-O-C(CH ₃) ₃	Öl
22	I-24	-	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	Öl
23	I-25	-		Öl

Tabelle 1 - Fortsetzung

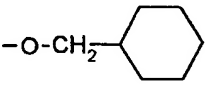
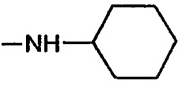

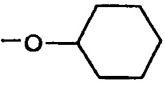
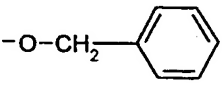
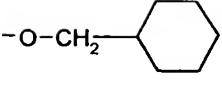
Bsp. Nr.	Verb. Nr.	R ¹ _n	R ²	Physikalische Daten
24	I-26	-		Öl
25	I-27	4-Cl	-NH ₂	Fp. 150°C
26	I-28	4-Cl	-N(CH ₃) ₂	krist. Wachs
27	I-29	4-Cl		Fp. 120°C
28	I-30	4-Cl	-O-CH(CH ₃) ₂	Öl
29	I-31	4-Cl	-OCH ₃	Öl
30	I-32	4-Cl	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	Öl
31	I-33	4-Cl		Öl
32	I-34	4-Cl		Öl
33	I-35	4-Cl	-O-CH ₂ -CF ₃	Öl
34	I-36	4-Cl		Öl
35	I-37	4-Cl		Öl

Tabelle 1 - Fortsetzung

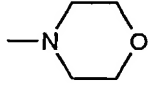
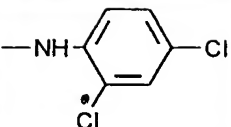
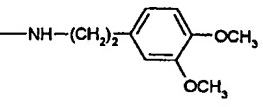
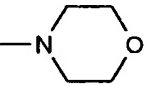
Bsp. Nr.	Verb. Nr.	R ¹ _n	R ²	Physikalische Daten
36	I-38	4-Cl	-O-(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	Öl
37	I-39	2,4-Cl ₂	-O-C ₂ H ₅	Öl
38	I-40	3,4-Cl ₂	-O-C ₂ H ₅	Öl
39	I-41	3,4-Cl	-OH	Fp.: 131°C
40	I-42	-	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	Fp. 108°C
41	I-43	-		Öl
42	I-44	2,4-Cl ₂	-NH-CH ₂ -COO-CH ₃	Öl
43	I-45	4-Cl	-NH-CH ₃	
44	I-46	4-Cl	-NH-(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	Fp. 79°C
45	I-47	4-Cl		Öl
46	I-48	4-Cl		Wachs
47	I-49	4-Cl	-NH-CH ₂ -COO-CH ₃	Öl
48	I-50	4-Cl		Öl
49	I-51	2,4-Cl ₂	-O-CH(CH ₃) ₂	Öl
50	I-52	2,4-Cl ₂	-OCH ₃	Öl

Tabelle 1 - Fortsetzung

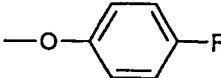
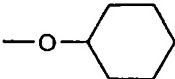
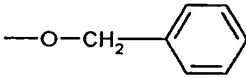
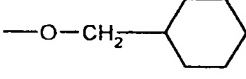
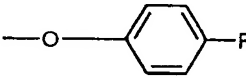
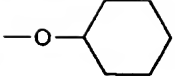
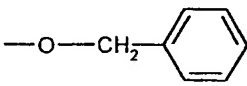
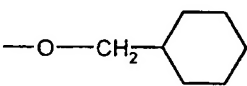
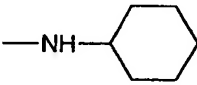
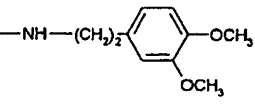
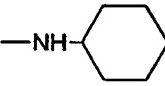
Bsp. Nr.	Verb. Nr.	R ¹ _n	R ²	Physikalische Daten
51	I-53	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	Öl
52	I-54	2,4-Cl ₂		Öl
53	I-55	2,4-Cl ₂		Öl
54	I-56	2,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -CF ₃	Öl
55	I-57	2,4-Cl ₂		Öl
56	I-58	2,4-Cl ₂		Öl
57	I-59	2,4-Cl ₂	-O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	Öl
58	I-60	3,4-Cl ₂	-O-CH(CH ₃) ₂	Öl
59	I-61	3,4-Cl ₂	-OCH ₃	Öl
60	I-62	3,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -CH=CH ₂	Öl
61	I-63	3,4-Cl ₂		Öl
62	I-64	3,4-Cl ₂		Öl
63	I-65	3,4-Cl ₂	-O-CH ₂ -CF ₃	Öl

Tabelle 1 - Fortsetzung

Bsp. Nr.	Verb. Nr.	R ¹ _n	R ²	Physikalische Daten
64	I-66	3,4-Cl ₂		Öl
65	I-67	3,4-Cl ₂		Öl
66	I-68	3,4-Cl ₂	-O-(CH ₂) ₂ -O-CH ₃	Öl
67	I-69	2,4-Cl ₂	-NH ₂	
68	I-70	2,4-Cl ₂		Fp. 171°C
69	I-71	2,4-Cl ₂	-NH-(CH ₂) ₂ -OCH ₃	Fp. 104°C
70	I-72	2,4-Cl ₂		Fp. 103°C
71	I-73	2,4-Cl ₂	-NH-CH ₂ -COO-CH ₃	Öl
72	I-74	3,4-Cl ₂	-NH ₂	Fp. 159°C
73	I-75	3,4-Cl ₂		Fp. 114°C
74	I-76	3,4-Cl ₂	-NH-CH ₂ -COO-CH ₃	Öl

Verwendungsbeispiele

Beispiel A

Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv

- 5 Lösungsmittel: 10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon
 Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge.

Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit Sporen von Erysiphe graminis f.sp. hordei bestäubt.

- 15 Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Mehltaupusteln zu begünstigen.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der unbehandelten Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

- 20 Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle A

Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv

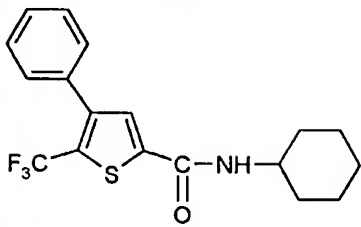
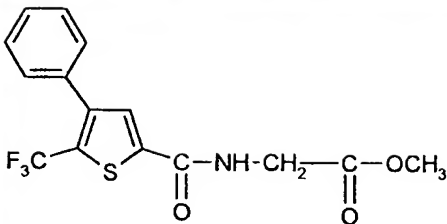
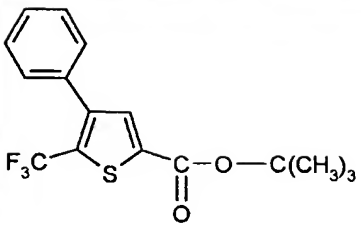
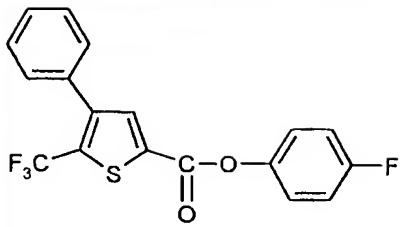
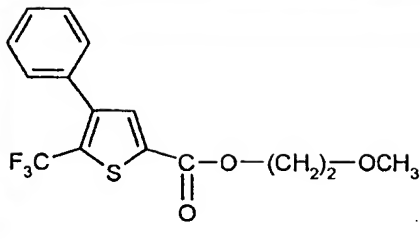
Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungs- grad in %
<u>Erfindungsgemäß</u>  (I-13)	250	63
 (I-12)	250	63
 (I-23)	250	63

Tabelle A (Fortsetzung)

Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungs- grad in %
 (I-6)	250	63
 (I-5)	250	63

Beispiel B

Pyrenophora teres-Test (Gerste) / kurativ

Lösungsmittel: 10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit einer Konidiensuspension von *Pyrenophora teres* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine. Anschließend besprüht man die Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

- 15 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der unbehandelten Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle B

Pyrenophora teres-Test (Gerste) / kurativ

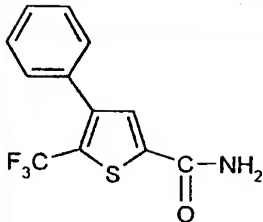
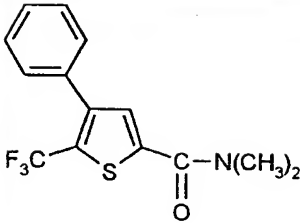
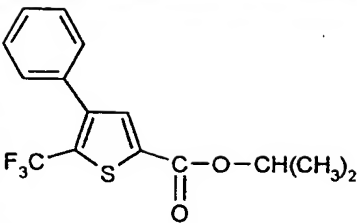
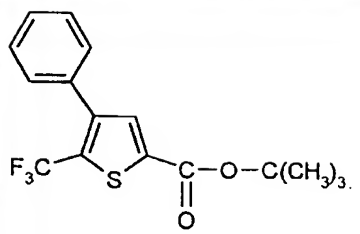
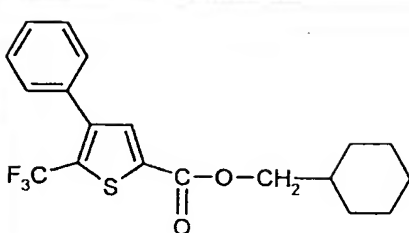
Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
 (I-8)	250	70
 (I-7)	250	70
 (I-22)	250	61

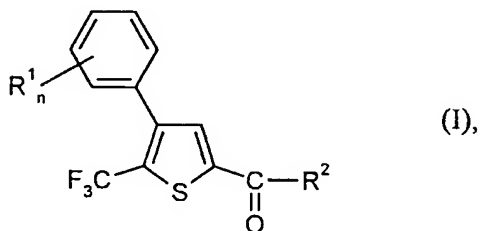
Tabelle B - Fortsetzung

Pyrenophora teres-Test (Gerste) / kurativ

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungs- grad in %
 (I-23)	250	70
 (I-26)	250	61

Patentansprüche

1. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Thiophen-2-carbonsäure-Derivat der Formel



5 in welcher

R^1 für Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Phenyl oder Phenoxy steht,

n für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht

R^2 für einen Rest der Formel

10 $-X-R^3$ oder $\begin{array}{c} R^4 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R^5 \end{array}$ steht,

worin

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15 R^3 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Pyran-4-yl, Thiopyran-4-yl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl steht, und

R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxycarbonyl-

- 49 -

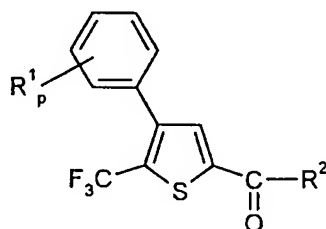
alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl stehen oder

R^4 und R^5 gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder gemeinsam für einen Rest der Formel $-(CH_2)_2-Y-(CH_2)_2-$ stehen, worin

Y für Sauerstoff, Schwefel oder $N-R^6$ steht, wobei

R^6 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Benzyl steht.

2. Verwendung von Thiophen-2-carbonsäure-Derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.
3. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß man Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
4. Verfahren zur Herstellung von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
5. Thiophen-2-carbonsäure-Derivate der Formel



(I-a),

in welcher

R^1 für Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Phenyl oder Phenoxy steht,

p für ganze Zahlen von 1 bis 5 steht und

5 R^2 für einen Rest der Formel



worin

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 R^3 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Pyran-4-yl, Thiopyran-4-yl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl steht, und

15 R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxycarbonylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl stehen oder

20

R^4 und R^5 gemeinsam für zweifach verknüpftes Alkandiyl mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder gemeinsam für einen Rest der Formel $-(CH_2)_2-Y-(CH_2)_2-$ stehen, worin

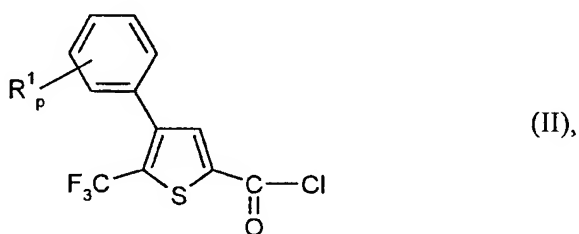
Y für Sauerstoff, Schwefel oder $N-R^6$ steht, wobei

- 51 -

R^6 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Benzyl steht.

6. Verfahren zur Herstellung von Thiophen-2-carbonsäure-Derivaten der Formel (I-a) gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man

5 a) Thiophen-2-carbonsäure-chlorid-Derivate der Formel



in welcher

R^1 und p die oben angegebenen Bedeutungen haben,

entweder

10 α) mit Verbindungen der Formel



in welcher

R^3 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

β) mit Aminen der Formel



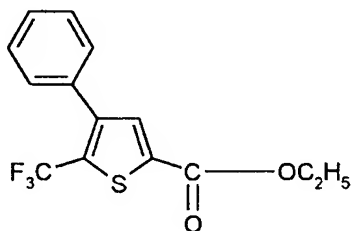
in welcher

R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

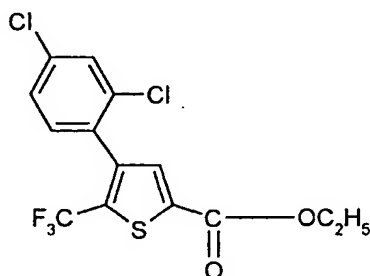
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

7. Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an dem Thiophen-2-carbonsäure-Derivat der Formel

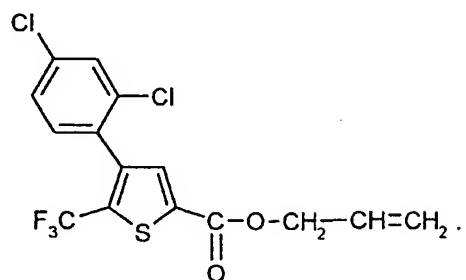


10

8. Thiophen-2-carbonsäure-Derivat gemäß Anspruch 5, gekennzeichnet durch die Formel



9. Thiophen-2-carbonsäure-Derivate gemäß Anspruch 5, gekennzeichnet durch die Formel



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/06368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D333/38 C07D413/12 A01N43/10 A01N43/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 27397 A (BAYER) 19 October 1995 cited in the application see claims; examples ---	1-9
A	EP 0 538 231 A (MONSANTO) 21 April 1993 see claims; examples 248-273 ---	1-9
A	EP 0 450 355 A (DEGUSSA) 9 October 1991 cited in the application see claims; examples ---	1-9
A	US 5 484 807 A (BARNES ET.AL.) 16 January 1996 see claims; examples ---	1-9
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 1998

Date of mailing of the international search report

27. 03. 98

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Helps, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/06368

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>R. ARNAUD ET. AL.: "Reactivity of trifluoromethyl enones in Michael Additions."</p> <p>BULLÉTIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE, vol. 131, no. 8, August 1994, PARIS, FR, pages 844-53, XP002057686</p> <p>see page 845, compound N^o 8d</p>	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9527397 A	19-10-95	DE 4412333 A	12-10-95
		AU 2136995 A	30-10-95
		BR 9507314 A	09-09-97
		EP 0755185 A	29-01-97
		HU 76423 A	28-08-97
		JP 9511511 T	18-11-97

EP 538231 A	21-04-93	AU 664392 B	16-11-95
		AU 2809392 A	21-05-93
		CA 2119155 A	29-04-93
		CZ 9400887 A	17-08-94
		HU 66952 A	30-01-95
		LT 193 A,B	25-10-94
		LV 10020 A,B	10-05-94
		MX 9206009 A	01-11-93
		NZ 244771 A	28-03-95
		PL 170837 B	31-01-97
		SK 44894 A	12-04-95
		WO 9307751 A	29-04-93
		US 5498630 A	12-03-96
		US 5693667 A	02-12-97
		US 5705513 A	06-01-98
		ZA 9208024 A	27-08-93
		CN 1085221 A	13-04-94
		SI 9300030 A	30-06-94

EP 450355 A	09-10-91	DE 4011172 A	10-10-91
		AT 126224 T	15-08-95
		DE 59106177 D	14-09-95
		ES 2078371 T	16-12-95
		US 5534541 A	09-07-96

US 5484807 A	16-01-96	US 5468877 A	21-11-95
		US 5306827 A	26-04-94
		AT 156812 T	15-08-97
		AU 666686 B	22-02-96
		AU 2986892 A	10-06-93
		BR 9204827 A	08-06-93
		DE 69221598 D	18-09-97
		DE 69221598 T	18-12-97

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5484807 A		EP 0549866 A	07-07-93
		JP 5262726 A	12-10-93
		MX 9206944 A	01-06-93
		ZA 9209404 A	07-06-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 97/06368

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D333/38 C07D413/12 A01N43/10 A01N43/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 27397 A (BAYER) 19. Oktober 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele	1-9
A	EP 0 538 231 A (MONSANTO) 21. April 1993 siehe Ansprüche; Beispiele 248-273	1-9
A	EP 0 450 355 A (DEGUSSA) 9. Oktober 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele	1-9
A	US 5 484 807 A (BARNES ET. AL.) 16. Januar 1996 siehe Ansprüche; Beispiele	1-9
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. März 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27. 03. 98

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Helps, I

I.M. Helps

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 97/06368

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>R. ARNAUD ET. AL.: "Reactivity of trifluoromethyl enones in Michael Additions." BULLÉTIM DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE, Bd. 131, Nr. 8, August 1994, PARIS, FR, Seiten 844-53, XP002057686 siehe Seite 845, Verbindung nr. 8d -----</p>	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 97/06368

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9527397 A	19-10-95	DE 4412333 A	12-10-95
		AU 2136995 A	30-10-95
		BR 9507314 A	09-09-97
		EP 0755185 A	29-01-97
		HU 76423 A	28-08-97
		JP 9511511 T	18-11-97

EP 538231 A	21-04-93	AU 664392 B	16-11-95
		AU 2809392 A	21-05-93
		CA 2119155 A	29-04-93
		CZ 9400887 A	17-08-94
		HU 66952 A	30-01-95
		LT 193 A,B	25-10-94
		LV 10020 A,B	10-05-94
		MX 9206009 A	01-11-93
		NZ 244771 A	28-03-95
		PL 170837 B	31-01-97
		SK 44894 A	12-04-95
		WO 9307751 A	29-04-93
		US 5498630 A	12-03-96
		US 5693667 A	02-12-97
		US 5705513 A	06-01-98
		ZA 9208024 A	27-08-93
		CN 1085221 A	13-04-94
		SI 9300030 A	30-06-94

EP 450355 A	09-10-91	DE 4011172 A	10-10-91
		AT 126224 T	15-08-95
		DE 59106177 D	14-09-95
		ES 2078371 T	16-12-95
		US 5534541 A	09-07-96

US 5484807 A	16-01-96	US 5468877 A	21-11-95
		US 5306827 A	26-04-94
		AT 156812 T	15-08-97
		AU 666686 B	22-02-96
		AU 2986892 A	10-06-93
		BR 9204827 A	08-06-93
		DE 69221598 D	18-09-97
		DE 69221598 T	18-12-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06368

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5484807 A		EP 0549866 A	07-07-93
		JP 5262726 A	12-10-93
		MX 9206944 A	01-06-93
		ZA 9209404 A	07-06-93
